

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-208241

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.  
G 0 3 G 9/08  
// G 0 3 G 15/02

識別記号 庁内整理番号  
101

F I  
G 0 3 G 9/08  
374  
371

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全13頁)

(21)出願番号 特願平5-226606

(22)出願日 平成5年(1993)8月20日

(31)優先権主張番号 特願平4-333880

(32)優先日 平4(1992)11月20日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 斎藤 進

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 今井 孝史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 栗本 雅之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー組成物および画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 帯電量、帯電の環境安定性、トナーのアドミック性、耐久性等に優れ、接触帯電装置に付着しにくく、たとえ付着した場合でも、接触帯電装置の帯電性能を低下させることなく良好な画像が得られる電子写真用トナー組成物および画像形成方法を提供する。

【構成】 本発明の電子写真用トナー組成物は、少なくとも着色剤および結着樹脂を含有するトナー粒子と添加剤とからなり、湿式法により製造されかつ水可溶性成分量が0.2重量%未満で、好ましくは短軸の長さに対する長軸の長さの比が2以上の酸化チタン微粒子を表面処理したものを含有する。特に正および負の極性基を有する表面処理剤で処理することが好ましい。また、画像形成方法は、潜像保持体上に帯電を行う帯電工程、帯電された潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、および上記電子写真用トナー組成物を使用して静電潜像を現像する現像工程からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤および結着樹脂を含有するトナー粒子と添加剤とからなる電子写真用トナー組成物において、湿式法により製造され、かつ水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタン微粒子を表面処理したものを含有することを特徴とする電子写真用トナー組成物。

【請求項 2】 表面処理に用いる処理剤がカップリング剤またはシリコーンオイルである請求項 1 記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項 3】 表面処理剤として、正の極性基を有する表面処理剤および負の極性基を有する表面処理剤を併用することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項 4】 処理剤の量が0.1~2.5重量%である請求項 3 記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項 5】 酸化チタンの平均粒径が5~100nmの範囲にある請求項 1 記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項 6】 酸化チタン微粒子の短軸の長さに対する長軸の長さの比が2以上である請求項 1 記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項 7】 結着樹脂がポリエステル樹脂である請求項 1 記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項 8】 潜像保持体上に帯電を行う帯電工程、帯電された潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、および電子写真用トナー組成物を使用して静電潜像を現像する現像工程からなる画像形成方法において、電子写真用トナー組成物が、少なくとも着色剤および結着樹脂を含有するトナー粒子と、湿式法により製造されかつ水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタン微粒子を表面処したものを含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】 帯電工程において、潜像保持体に当接された帯電部材により帯電を行う請求項 8 記載の画像形成方法。

【請求項 10】 帯電工程において、潜像保持体に当接され、直流電流と交流電流を重畳した帯電部材により帯電を行う請求項 8 記載の画像形成方法。

【請求項 11】 現像工程において、酸化チタン微粒子の短軸の長さに対する長軸の長さの比が2以上である電子写真用トナー組成物を使用する請求項 8 記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において静電潜像のために使用される電子写真用トナー組成物および該トナー組成物を使用する画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光層の上に形成された

静電潜像を顯像化するのに用いられる電子写真用現像剤としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル等の樹脂類にカーボンブラック、フタロシアニンブルー等の顔料または染料を着色剤として使用し、溶融混練後、粉碎して得られたトナーからなる一成分現像剤、あるいは、平均粒径がトナーの粒径とほぼ同じないし500μmまでのガラスビーズ、鉄、ニッケル、フェライト等の粒子またはこれらを種々の樹脂で被覆したキャリアにトナーを混ぜ合わせた二成分現像剤が、一般に用いられている。しかしながら、これらの現像剤だけでは、保存性(耐ブロッキング性)、搬送性、現像性、転写性、帯電性等の特性が十分でない。そのため、これらの特性を改善するために、トナーに添加剤を外添することがしばしば行われている。添加剤としては、疎水性シリカ微粉末(特開昭52-30437号公報)、シリカ微粒子に酸化アルミニウムまたは酸化チタン微粒子を添加したもの(特開昭60-238847号公報)、気相法酸化チタンを疎水化処理したもの(特開昭59-52255号公報)、アナターゼ型酸化チタン(特開昭60-112052号公報)、酸化アルミニウム被覆酸化チタン(特開昭57-79961号公報)等が提案されている。さらに、酸化チタン微粒子をカップリング剤で表面処理したもの(特開平4-40467号公報、特開平3-348354号公報)等、外添剤として用いられる無機化合物を表面処理することも既に提案されている。

【0003】一方、電子写真法において、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン、有機光導電体等を用いた電子写真感光体に帯電、露光、現像、転写、定着、クリーニング等の基本的プロセスにより画像を得る際、帯電プロセスは、従来より殆ど金属ワイヤーに高電圧(DC5~8kV)を印加し、発生するコロナにより帯電を行っている。しかし、この方法では、コロナ発生時にオゾンやNO<sub>x</sub>等のコロナ生成物により感光体表面を変質させ、画像ボケや劣化を進行させたり、ワイヤーの汚れが画像品質に影響し、画像白抜けや黒スジを生じる等の問題があった。また、電力的にも、感光体に流れる電流は5~30%にすぎず、殆どがシールド板に流れ、帯電手段としては効率の悪いものであった。このような問題点を補うために、コロナ放電器を利用しないで、特開昭63-208881号公報、特開平1-179578号公報、特開昭64-73365号公報等に提案されているように、接触帯電させる方法が研究されている。具体的には、感光体表面に直流電圧(VDC)および交流電圧(VAC)を重畳することにより、脈流電圧(VDC+VAC)を印加した導電性弾性ローラ等の帯電部材を接触させ、感光体表面を所定の電位に均一に帯電させようとするものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、現在しばし

ば使用されているシリカ等の疎水性微粉末を使用することによって、保存性、搬送性、現像性、転写性等はかなり改善されるが、これらの改善に十分な量を使用すると帯電性に悪影響を及ぼすという問題がある。すなわち、帯電性に関しては、帯電量、帯電の速度、帯電量の分布、トナーのアドミックス性、帯電の環境安定性等の要求を満足することが求められるが、シリカ等を使用した場合には、帯電の速度、帯電量の分布、トナーのアドミックス性および環境安定性に悪影響を及ぼす。一方、シリカ微粒子にアルミナや酸化チタン微粒子等を混入して、帯電の速度、帯電量の分布、トナーのアドミックス性および環境安定性の改善を図る方法では、帯電量が非常に低くなるという問題がある。しかも、帯電性の諸要求を満足する許容範囲が狭く、かつ改善効果も十分でなく、特に、帯電量の環境安定性が劣るという問題がある。また、従来の気相法から得られるルチル型またはアナターゼ型の酸化チタンを電子写真トナー用添加剤として使用した場合は、無処理のものでは殆ど帯電しないため、アルミナ等による被覆処理、各種カップリング剤による疎水化処理等を行ったものを用いることが必要である。しかしながら、アルミナ処理を行ったものは、酸化チタン粒子の凝集防止には必ずしも有効ではなく、電子写真トナーに添加した場合の分散性も良好でない。また、カップリング剤による疎水化処理をしたものは、帯電性の改善にはある程度有効であるが、未だ十分とはいえない。

【0005】これらの疎水化剤としては、一般的にシランカップリング剤が使用されている。例えば、シリカの表面の水酸基とシランカップリング剤から誘導されるシラノール基との間で反応して疎水化されたものは、疎水化度については十分とはいはず、帯電の立ち上がりや均一性および安定性、トナーの流動性に問題がある。また、これらの疎水化剤の極性によって帯電することも知られている。アミノシランで処理した金属酸化物粉末を含有することで強い正帯電性を有することが、特開昭52-135739号公報、特開昭56-123550号公報等に開示されているが、アミノシランは親水性であるため、高温多湿時のトナーの流動性や帯電の経時変化が問題である。さらに、このようなアミノシランと疎水化剤とで処理した金属酸化物粉末を含有したトナーが、特開昭58-216252号公報、特開昭63-73271号公報、特開昭63-73272号公報等に開示されているものの、帯電の立ち上がりおよび帯電の安定性、トナーの流動性等に問題がある。また、特開昭60-93455号公報には、負帯電性トナーを得るために、負の極性基を有するフッ素置換シランカップリング剤を用いて無機微粉末の表面処理を行い、無機微粉末表面に存在する極性基の荷電性を利用してトナーの荷電レベルの向上を図る例が開示されている。このようなトナーは確かに荷電レベルは向上するものの、帯電の立ち上

がり、帯電の安定性、トナーの流動性が不十分である。

【0006】特に、ポリエステル樹脂をトナー粒子の結着樹脂として用いた場合、ポリエステル樹脂自体が負帯電性を有しているため、帯電制御剤を使用しないかあるいは少量の使用では負帯電性が得られるとされている。しかしながら、帯電の環境依存性、つまり高温高湿下と低温低湿下との帯電量の差が大きいという欠点を有している。殊にカーボンブラック以外の顔料をトナーの着色剤として用いたときに顕著である。ポリエステル樹脂の負帯電性は、その詳しいメカニズムは明らかでないが、ポリエステル樹脂の有する極性基であるカルボニル性エステル基に起因すると推測される。この極性基の帯電性は温湿度の変化に影響を受けやすいため、トナー化した場合にも、その帯電性も温湿度の変化の影響を受けるものとされている。さらに、ポリエステル樹脂にたとえ帯電制御剤を添加したとしても、帯電の温湿度変化を著しく改良することはできない。このように、結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いたトナーに対しては、帯電の環境安定性等の点で満足すべき結果が得られない。他方、前記したような接触帯電装置を用いて感光体表面を帯電させた場合、従来の電子写真用トナー組成物を用いると、クリーニング工程後、感光体上に微量に存在するトナーおよび遊離した外添剤等が接触帯電装置に付着し、画像欠陥が発生しやすいという問題が生じている。

【0007】そこで、本発明は、従来の技術における上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、帯電量、帯電の環境安定性、トナーのアドミックス性、耐久性等に優れた電子写真用トナー組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、接触帯電装置に付着しにくく、良好な画像が得られる電子写真用トナー組成物および画像形成方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、接触帯電装置にトナー組成物が付着した場合、接触帯電装置の帯電性能を低下させない電子写真用トナー組成物および画像形成方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の技術における上述のような欠点を改善して良好な画像を得るべく、電子写真用トナー組成物について鋭意研究し、検討した結果、添加剤として、水可溶性成分量が所定値以下の酸化チタンを表面処理したものを使用することによって、上記目的が達成されることを見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の電子写真用トナー組成物は、少なくとも着色剤および結着樹脂を含有するトナー粒子と添加剤とからなり、湿式法により製造され、かつ水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタン微粒子を表面処理したものを含有することを特徴とする。また、本発明の画像形成方法は、潜像保持体上に帯電を行う帯電工程、帯電された潜像保持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程、および上記電子写真用トナ

一組成物を使用して静電潜像を現像する現像工程からなることを特徴とする。本発明においては、正の極性基を有する表面処理剤および負の極性基を有する表面処理剤を併用することが、耐久性の点で特に好ましく、また、表面処理される酸化チタン微粒子として、短軸の長さに対する長軸の長さの比が2以上であるものが好ましく使用される。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のトナー粒子を構成する着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等の顔料を代表的なものとして例示することができる。

【0010】同じく、トナー粒子を構成する結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン等のモノオレフィン類、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類などの単独重合体または共重合体を例示することができる。代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂を挙げることができる。さらに、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、変性ロジン、パラフィン類、ワックス類等を挙げることもできる。

【0011】これらの結着樹脂の中でも、特にポリエステルを結着樹脂とした場合が有効である。上記ポリエステルは、多価ヒドロキシ化合物と多塩基性カルボン酸またはその反応性酸誘導体との反応によって製造することができる。上記多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチ

レングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタニジオール、ネオペンチレングリコール等のジオール類、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加化合物、その他の2価アルコール、ビスフェノールA等の2価フェノールなどが挙げられる。また、上記多塩基性カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、その他の2価カルボン酸、あるいはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性酸誘導体などが挙げられる。

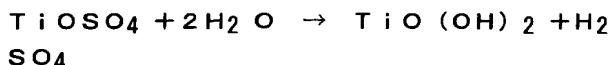
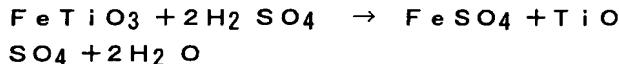
【0012】これらの多塩基性カルボン酸または反応性酸誘導体に加えて、ポリマーをテトラヒドロフラン不溶分が生じない程度に非線状化するために、3価以上のヒドロキシ化合物および/または3塩基性以上のカルボン酸を加えることができる。3価以上のヒドロキシ化合物としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン等を挙げることができる。3塩基性以上のカルボン酸としては、例えば、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸等を挙げることができる。

【0013】これらを反応原料として製造されるポリエステルの中でも、ビスフェノールAと芳香族多塩基性カルボン酸とを主単量体成分とした縮重合物からなる線状ポリエステル樹脂が、特に好ましく使用できる。また、ポリエステルの物性は、軟化点90~150°C、ガラス転移点50~70°C、数平均分子量2000~6000、重量平均分子量8000~150000、酸価5~30、水酸基価5~40を示す樹脂が特に好ましく使用することができる。

【0014】本発明において、トナー粒子中の着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して1~8重量部の範囲にあることが好ましい。着色剤の含有量が1重量部よりも少なくなると着色力が弱くなり、8重量部よりも多くなるとトナーの透明性が悪化する。また、トナー粒子は、平均粒径が約30μm以下、好ましくは5~20μmの範囲にあるものを用いることができる。トナー粒子には、必要に応じて、帶電制御剤、定着助剤、流動

性向上剤、離型剤、クリーニング助剤等の添加剤を配合することもできる。

【0015】本発明において、トナー粒子に添加される添加剤としては、湿式法により製造され、かつ水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタンを表面処理したものが使用される。ここで、湿式法とは溶媒中で化学反応を経て製造する方法であり、主な製造法は硫酸法と塩酸法がある。硫酸法では、下記の反応が液相で進み、不溶性の含水酸化チタンとなる。



また、塩酸法では、まず四塩化チタンを水に溶解した塩酸水溶液に苛性ソーダ等の強塩基を投入して、生成する水酸化チタン  $\text{Ti(OH)}_4$  が析出していく。含水酸化チタンも水酸化チタンもその後焼成工程を経て、酸化チタン微粒子となる。

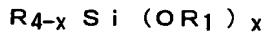
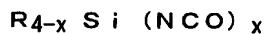
【0016】一般に酸化チタンは、シリカ、アルミナ等に比較して電子写真用トナーの帯電安定性を付与できる外添剤として用いられているが、湿式法により製造される酸化チタンは、不純物を多く含み、比較的帯電性が低い。本発明において使用する酸化チタンは、通常水洗工程を有し、水可溶性成分量が0.2重量%未満であることが必要である。水可溶性成分量が0.2重量%以上である場合は、従来の酸化チタンと同様に帯電量が低く、表面処理を施しても帯電量が十分に高くならない。また、接触帯電装置に付着すると、感光体の均一帯電ができなくなり、画像欠陥が生じる。しかしながら、水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタンを用いた場合は、帯電量が高くなり、表面処理が施されると更に高い帯電量を保持するようになる。また、酸化チタンの電気抵抗が高くなり、接触帯電装置に付着しても感光体の均一帯電が行われ、画像欠陥が発生しない。その理由としては、以下のようなことが考えられる。本質的に酸化チタンは、水に対し全く不溶で水可溶性成分はない。しかし、湿式法により製造される製品の酸化チタンは、その製造過程から微量の水可溶性成分が残留することが避けられない。これを帯電性の観点からみれば、この水可溶性成分が酸化チタンの帯電能力を低めていると推測される。帯電性は従来より接触帯電の環境やその材料自体の電気抵抗に影響されるとしている。この点を考慮すると、酸化チタン粉体に水可溶性成分が残留することは、吸水性を帯びて水を引き付けやすくなり、自らの抵抗が低下し、帯電量が低下してしまうものと推測される。つまり、この水可溶性成分を除去または減少させれば、トナー組成物の抵抗が上昇し、高い帯電量を保持するようになるものと推論される。

【0017】水可溶性成分としては、製造工程で使われた条件剤や凝集剤に含まれる  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{M}$

$\text{g}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等が挙げられる。水可溶性成分の測定は、二酸化チタン5gを水250ml中で煮沸し、冷却後濾過して得られる濾液100mlを蒸発乾固し、残量を秤量することによって行われる。その詳細はJIS K5116-1973 二酸化チタン(顔料)に記されており、本発明の水可溶性成分量は、このJISに準じたもので、上記残量を元の二酸化チタンに対する重量%で表したものである。

【0018】酸化チタン微粒子の表面処理に使用される処理剤としては、水酸基と反応する次のようなものが使用され、酸化チタン微粒子の表面が疎水化処理される。例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤等のカップリング剤、シリコーンオイル等を使用することができる。これらの中でも、特に表面処理は、負の極性基を有する表面処理剤と正の極性基を有する表面処理剤を用いることが好ましい。各々の処理剤はそのいずれかで酸化チタンを表面処理しても優れた帯電性を示すことができる。しかし、これら二者を同時に用いることによって、帯電の環境安定性、トナーアドミクス性を更に向上することができる。これらの原因是、定かではないが、正および負の極性基が存在することによって、個々の極性基の帯電の環境性が安定化されて向上するのではないかと考えられる。

【0019】本発明において使用される負の極性基を有するカップリング剤としては、例えば、下記の化学式で表されるシランカップリング剤、中でもハロゲン原子を含むシランカップリング剤、特にフッ素系シランカップリング剤が好ましく、これらの混合物を使用することもできる。



(式中、 $x$ は1~3の整数であり、Rは炭素数1~16のアルキル基またはハロゲン原子を含むアルキル基を示し、中でもフルオロアルキル基、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。また、 $\text{OR}_1$ はメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基を示す。) 具体的には、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  ( $\text{OC}_2\text{H}_3)_2$ 、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  等が挙げられるが、 $x=3$ のものが帯電量の増加という点で好ましい。

【0020】本発明において使用される正の極性基を有するカップリング剤としては、例えば、上記の化学式で表されるアミン系カップリング剤が挙げられ、これらの混合物を使用することもできる。(上記式中、 $x$ は1~3の整数であり、Rは炭素数1~16の窒素含有アルキル基を示し、 $\text{OR}_1$ はメトキシ基、エトキシ基等のアル

コキシ基を示す。) 具体的には、 $H_2N(CH_2)_2N$   
 $H(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$  等が挙げられるが、 $x=3$  のものが帯電量の増加という点で好ましい。また、負の極性基を有するカップリング剤および正の極性基を有するカップリング剤の代わりに、正および負の極性基を有するシリコーンオイルで処理してもよい。シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、モノメチルシリコーン等の他に、変性シリコーンオイルも使用することができる。

【0021】以上のようなカップリング剤を用いて無機微粉末を処理するには、次のような方法による。まず、カップリング剤をテトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトンまたはアセトン等の溶媒で混合希釈し、酸化チタン微粉末をブレンダー等で強制的に攪拌しつつカップリング剤の希釈液を滴下したり、スプレーしたりして添加し、十分混合する。次に、得られた混合物をバット等に移してオーブンに入れて、加熱乾燥させる。その後、再びブレンダーで攪拌し、十分に解碎する。なお、解碎は乳鉢で行ってもさしつかえない。このような方法により各々のカップリング剤は、同時に用いて処理しても別々に処理してもよい。また、このような乾式法の他に、酸化チタン微粉末をカップリング剤の有機溶媒溶液等に浸漬し、乾燥させたりあるいは酸化チタン微粉末を水中に分散してスラリー状にした上でカップリング剤の水溶液を滴下し、その後酸化チタン微粉末を沈降させて加熱乾燥して解碎する、というような湿式による方法もある。本発明において、正の極性基を有する表面処理剤および負の極性基を有する表面処理剤の処理剤量は合わせて、微粒子に対して0.1~25重量%の範囲、好ましくは5~20重量%で処理する。処理量が0.1重量%未満の場合は、表面処理の効果が得られず、したがって帯電量が低い。一方、処理量が25重量%を越える場合は、処理剤が析出し、表面処理が困難である。

【0022】本発明のトナー組成物において、上記水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタン微粒子は、その平均粒径が1μm以下、好ましくは5~100nmの範囲にあるものが用いられ、短軸の長さに対する長軸の長さの比が2以上であることが好ましい。このような針状形状の微粒子をトナー粒子に外添すると、トナー粒子表面から酸化チタン微粒子が移行しにくくなることから、感光体や帯電部材への移行が少くなり、結果として、接触帯電部材の汚染が著しく抑制することができ、長期にわたって安定した画像を得ることができる。酸化チタン微粒子は、トナー粒子に対して0.1~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%の配合量となるよう添加され、シリカ、アルミナといった他の添加剤と併用してもよい。トナー粒子の製造法としては、着色剤

と接着樹脂を溶融混練した後、溶融混練物を粉碎、分級する方法がある。その他、懸濁重合法、分散乳化法、カプセル化法等の重合法が挙げられる。また、添加剤をトナー粒子表面に付着させるには、例えば高速混合機によって行うことができる。具体的には、ヘンシェルミキサーV型ブレンダー等を用いて、トナー粒子と添加剤とを混合すればよい。

【0023】本発明の電子写真用トナー組成物は、キャリアを用いない一成分トナー現像剤であってもよく、あるいはキャリアを用いる二成分現像剤であってもよい。しかしながら、二成分現像剤として用いることが好ましい。キャリアを使用する場合には、公知のキャリアであれば特に制限されるものでなく、鉄粉系キャリア、フェライト系キャリア、表面コートフェライトキャリア、磁性粉末分散型キャリア等が使用できる。

【0024】本発明は、以上のように、湿式法により製造されかつ水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタンをトナー粒子に外添することにより、高温高湿下において、現像に必要なトナーの帯電量を維持しつつ、トナー粒子表面の電荷の均一性、トナー粒子間の電荷交換性を速めて、帯電の速度を改善し、電荷の分布をシャープにできる。結果的に、トナー組成物の帯電量の環境依存性を大に改善することが可能である。特にポリエチル樹脂を接着樹脂として使用した場合には、帯電の環境依存性に関するポリエチル樹脂の負帯電性に基づく前述のような欠点を解消することができる。

【0025】次に、本発明の画像形成方法を一例として図1に示す電子写真装置によって説明する。図1において、回転自在の潜像保持体(感光体)1の表面に導電性弾性ローラ等の帯電部材2が当接しており、さらに保持体1の外周部には、トナー組成物を収納すると共に現像時に潜像保持体1表面にトナー組成物を付着させる現像部材3、転写帯電部材4、クリーナー5および除電部材6がそれぞれ時計回りに配設されている。また、保持体1の上方には、例えばレーザービームを照射して潜像保持体1表面を露光するレーザー光源7が配置されている。8は内部にヒータが埋設されている定着ロールであり、9は転写用紙である。本発明の電子写真用トナー組成物を使用する画像形成方法は、潜像保持体1表面を好ましくは直流電流と交流電流を重畳した帯電部材2により帯電させる帯電工程、レーザー光源7からレーザービームを照射し、保持体1を露光して静電潜像を形成させる潜像形成工程、およびトナー組成物またはこれにキャリアを添加した現像剤を用い、形成された静電潜像を現像部材3により可視化してトナー像に変換する現像工程からなる。形成されたトナー像は、その後潜像保持体1表面と転写帯電部材4との間で圧接されながら給紙される転写用紙9に転写され、定着ロール8を加熱することによって定着される。なお、転写後の保持体1表面に残

留したトナーはブレードを用いたクリーナー5により除去され、保持体1表面に僅かに残った電荷は必要に応じて設けられる除電部材6により消去される。

## 【0026】

【実施例】以下に、実施例および比較例をもって本発明

## ☆トナーa

スチレンーメタクリル酸n-ブチル共重合体 100部  
(ガラス転移点T<sub>g</sub> : 65°C、数平均分子量M<sub>n</sub> : 15,000、重量  
平均分子量M<sub>w</sub> : 35,000)

マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド57) 3部  
テトラフェニルほう素カリウム 1部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、平均粒径

d<sub>50</sub> : 12 μmのマゼンタトナー粒子を得た。

## ☆トナーb

ポリエステル樹脂 100部  
(テレフタル酸-ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物-シク  
ロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル; T<sub>g</sub> : 62  
°C、M<sub>n</sub> : 4,000、M<sub>w</sub> : 35,000、酸価 : 12、水酸基価  
: 25)

マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド57) 3部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、d<sub>50</sub> : 12 μmのマゼンタトナー粒子を得た。

## 【0027】iii) 添加剤の製造

以下の添加剤a~fの製造において、湿式法酸化チタンとして、添加剤dを除いて硫酸法で製造された平均粒径15 nmのルチル型酸化チタン (MT-150A; テイカ(株)製) を使用した。なお、酸化チタンは0.30 wt%の水可溶性成分を含有していた。

## ☆添加剤a

メチルトリメトキシシラン1.0 gを溶解したメタノール水(95:5)の混合溶媒に、水洗して水可溶性成分量を0.11 wt%に減量した酸化チタン微粉末10 gを添加し、超音波分散した。次いで、エバボレーターで分散液中のメタノール等を蒸発させ、乾燥した後、120°Cに設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で粉碎して、メチルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタンを得た。

## ☆添加剤b

デシルトリメトキシシラン2.0 gを溶解したメタノール水(95:5)の混合溶媒に、水洗して水可溶性成分量を0.08 wt%とした酸化チタン微粉末10 gを添加し、超音波分散した。その後、添加剤aの製造と同様に処理して、デシルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタンを得た。

## 【0028】☆添加剤c

シリコーンオイル (KF99:信越化学(株)製) 2.0 gを溶解したトルエンに、水洗して水可溶性成分量を0.13 wt%とした酸化チタン微粉末10 gを添加し、超音波分散した。次いで、エバボレーターで分散液

をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。なお、以下の「部」は「重量部」を意味する。

## 実施例1

## i) トナー粒子の製造

## ☆トナーa

スチレンーメタクリル酸n-ブチル共重合体 100部  
(ガラス転移点T<sub>g</sub> : 65°C、数平均分子量M<sub>n</sub> : 15,000、重量  
平均分子量M<sub>w</sub> : 35,000)

マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド57) 3部  
テトラフェニルほう素カリウム 1部

d<sub>50</sub> : 12 μmのマゼンタトナー粒子を得た。

## ☆トナーb

ポリエステル樹脂 100部  
(テレフタル酸-ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物-シク  
ロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル; T<sub>g</sub> : 62  
°C、M<sub>n</sub> : 4,000、M<sub>w</sub> : 35,000、酸価 : 12、水酸基価  
: 25)

マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント・レッド57) 3部

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分級して、d<sub>50</sub> : 12 μmのマゼンタトナー粒子を得た。

中のトルエンを蒸発させ、乾燥した後、140°Cに設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で粉碎して、シリコーンオイルで表面処理した酸化チタンを得た。

## ☆添加剤d

デシルトリメトキシシラン1.5 gを溶解したメタノール水(95:5)の混合溶媒に、水可溶性成分量が0.05 wt%以下の塩酸法により得られた湿式法酸化チタン (TTO-55; 石原産業(株)製) 微粉末10 gを添加し、超音波分散した。その後、添加剤aの製造と同様に処理して、デシルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタンを得た。

## 【0029】iii) トナー組成物の製造

## ☆トナー組成物1および2

トナーa 100部に添加剤aおよびbをそれぞれ1.0部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物1および2を得た。

## ☆トナー組成物3~6

トナーb 100部に添加剤a、b、cおよびdをそれぞれ1.0部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物3~6を得た。

## ☆トナー組成物7

トナーb 100部に添加剤aを0.8部およびシリカ微粉末 (R972; 日本エアロジル(株)製) を0.4部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物7を得た。

## 【0030】iv) 現像剤の製造

キャリアとして、スチレンーメチルメタクリレート共重合体で被覆した粒径約50 μmのフェライトを用い、キャリア100部に対して、上記の各トナー組成物1~7を5部添加した。次いで、タンブラー・シェーカー・ミキサ

一で1分間混合し、得られた現像剤1～7を後記のコピーテストに供した。

【0031】比較例1

i) 添加剤の製造

☆添加剤e

酸化チタン微粉末（水可溶性成分量0.30wt%）を水洗せずに、実施例1の添加剤bの製造と同じ条件で処理して、デシルトリメトキシシランで表面処理した酸化チタンを得た。

☆添加剤f

酸化チタン微粉末を水洗しただけで表面処理を施すことなく、水可溶性成分量を0.12wt%に減量した酸化チタンを得た。

☆添加剤g

四塩化チタンを気化させて水と反応させる乾式法で製造された酸化チタン（P-25；日本エロジル（株）製）の表面処理酸化チタン（T805；日本エロジル（株）製）を添加剤gとした。

【0032】ii) トナー組成物の製造

☆トナー組成物8および9

実施例1のトナーaおよびbの各100部に添加剤eをそれぞれ1.0部添加し、高速混合してトナー組成物8および9を得た。

☆トナー組成物10

実施例1のトナーb 100部に疎水性シリカ微粉末（R972；日本エロジル（株）製）を1.0部添加し、高速混合してトナー組成物10を得た。

☆トナー組成物11

実施例1のトナーb 100部に添加剤fを1.0部添加し、高速混合してトナー組成物11を得た。

☆トナー組成物12

実施例1のトナーb 100部に添加剤gを1.0部添加し、高速混合してトナー組成物12を得た。

iii) 現像剤の製造

トナー組成物8～12および実施例1と同じキャリアを用い、実施例1と同様にして現像剤8～12を製造し、下記のコピーテストに供した。

【0033】これらの現像剤1～12について、電子写真複写機（A-Color 630；富士ゼロックス（株）製）によってコピーテストを行い、高温高湿（30°C、85%RH）および低温低湿（10°C、15%RH）の環境下における帯電量、電荷分布および逆極性トナー量を測定した。また、各現像剤100部に対してトナー粒子1.7部を混合し、5秒後の上記各値を測定してトナーのアドミックス性を評価した。なお、帯電量は、CSG（チャージ・スペクトログラフ法）の画像解析による値であり、電荷分布は、電荷分布の累積積算の20%帯電量Q(20)と80%帯電量Q(80)の差を50%帯電量Q(50)で割った値で定義される。すなわち、電荷分布 = [Q(80) - Q(20)] / Q(50)

各トナー組成物とキャリアを1分間混合した後の測定結果およびトナーのアドミックス性の評価結果をそれぞれ表1に示す。

【0034】

【表1】

評価試験	トナー組成物No.	高温高湿			低温低湿		
		帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	逆極性トナー量 (wt%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	電荷分布	逆極性トナー量 (wt%)
1分間混合後	1	-11.8	0.6	0	-14.5	0.6	0
	2	-12.0	0.5	0	-15.1	0.6	0
	3	-14.5	0.5	0	-17.5	0.6	0
	4	-16.4	0.5	0	-18.5	0.6	0
	5	-12.0	0.5	0	-15.1	0.6	0
	6	-14.0	0.5	0	-17.3	0.6	0
	7	-14.5	0.6	0	-19.3	0.7	0
	8	-5.7	0.5	0	-7.8	0.5	0
	9	-6.9	0.5	0	-8.8	0.5	0
	10	-12.1	0.9	2	-26.5	1.0	11
	11	-1.2	1.0	34	-3.0	1.0	36
	12	-11.2	1.0	0	-13.0	1.0	0
アドミック性	1	-0.3	0.6	0	-12.6	0.6	0
	2	-11.5	0.6	0	-13.6	0.7	0
	3	-11.8	0.6	0	-14.3	0.6	0
	4	-12.2	0.6	0	-14.2	0.6	0
	5	-11.5	0.6	0	-13.6	0.7	0
	6	-11.5	0.6	0	-13.4	0.7	0
	7	-12.5	0.7	0	-16.8	0.7	0
	8	-4.5	0.6	0	-6.1	0.5	0
	9	-5.1	0.5	0	-7.1	0.5	0
	10	-8.2	0.9	15	-21.2	1.0	13
	11	-0.3	1.5	41	-0.8	1.4	45
	12	-9.1	0.7	5	-10.6	0.7	5

【0035】本発明のトナー組成物1～7を使用した場合は、低温低湿および高温高湿下においても、帯電量が殆ど変化しなく、また、帯電量の分布も非常にシャープであった。また、これらのトナー組成物を用いて1万枚のコピーテストを行ったところ、トナー組成物5においてわずかに機内汚れがみられたが、総じて環境の変動による画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。一方、表面処理を施したが、水可溶性成分量が0.30wt%である酸化チタンを外添したトナー組成物8および9では、帯電量が低く、最初から地汚れが生じた。また、疎水性シリカを外添したトナー組成物10では、環境の変動による帯電量の変動が大きく、帯電量

分布も広く、トナー追加時の帯電の立ち上がりが悪かった。そのため、環境の変化による画像濃度の変動が大きく、地汚れ、クラウドが発生した。さらに、水可溶性成分量が0.12wt%であるが、表面処理を施していない酸化チタンを外添したトナー組成物11では、帯電量が極めて低く、逆極性トナー量が多く、使用に耐えなかつた。乾式法で製造された酸化チタンに表面処理を施したものと外添したトナー組成物12では、帯電量の環境の変動は小さいが、コピーテスト3,000枚程で、地汚れ、クラウドが発生した。

#### 【0036】実施例2

スチレン-メタクリル酸n-ブチル (70:30) 共重合体 97部

(Mn: 約7,000, Mw: 約40,000)

シアノ顔料 ( $\beta$ 型銅フタロシアニン) 3部

(C. I. ピグメント・ブルー15:3)

上記混合物を溶融混練した後、微粉碎し、分級してd50: 12  $\mu\text{m}$ のシアントナー粒子を得た。このシアントナー粒子100部および実施例1で使用した添加剤b

0.7部を高速混合機によって混合してシアントナー組成物を得た。このシアントナー組成物は良好な流動性を示した。粒径約50  $\mu\text{m}$ のフェライトにスチレン-メチルメタクリレート共重合体を被覆したキャリア100部に対して上記シアントナー組成物6部を添加し、混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機 (A-Color 630: 富士ゼロックス(株)製) によってコピーテストを行ったところ、高温高湿 (30°C, 85

%RH) から低温低湿 (10°C, 15%RH) までの条件で背景部に汚れもなく、初期から高濃度で良質な画像が得られた。また、1万枚の連続複写を行ったところ、画質の変化は殆ど認められなかった。

#### 【0037】実施例3

実施例2のシアノ顔料をマゼンタ顔料 (ブリリアントカーミン6BC, C. I. ピグメント・レッド57) に代えた以外は、実施例2と同様の方法で平均粒径12  $\mu\text{m}$ のマゼンタトナー粒子を得た。上記マゼンタトナー粒子100部に実施例1で使用した添加剤bを1.0部添加し、高速混合機によって混合してマゼンタトナー組成物

を得た。このトナー組成物は良好な流動性を示した。シアントナー組成物を上記マゼンタトナー組成物に代えた以外は、実施例2と同様の方法でマゼンタ現像剤を製造した。

#### 実施例4

マゼンタ顔料をイエロー顔料（ジスアゾイエロー、C.I. ピグメント・イエロー12）に代えた以外は、実施例3と同様の方法でイエロー現像剤を製造した。なお、イエロートナー粒子と添加剤bとを混合して得られたイエロートナー組成物は良好な流動性を示した。実施例3および4で製造された現像剤について、実施例2と同様にしてコピーテストを行ったところ、高温高湿から低温低湿までの条件で背景部の汚れもなく、高濃度で良質な画像が得られた。また、1万枚の連続複写を行ったところ、画質の変化は殆ど認められなかった。

#### 【0038】実施例5

##### i) 添加剤の製造

###### ☆添加剤h

デシルトリメトキシシラン20部を溶解したメタノール一水（95:5）の混合溶媒100部に、平均粒径が15nmで長軸（20nm）/短軸（10nm）の比が2であり、予め水洗して水可溶性成分量を0.10wt%とした酸化チタン（前記MT-150A）微粉末200部を添加し、超音波分散して表面処理剤を吸着させた。次いで、エバボレーターで分散液中のメタノール等を蒸発させ、風乾した後、120°Cに設定された乾燥機で熱処理し、酸化チタン表面にアルキル基を導入して疎水化処理を行った。これをピニルで解碎して添加剤hとした。

##### ii) トナー組成物の製造

###### ☆トナー組成物14

実施例1のトナーb 100部に添加剤hを1.0部添加し、ヘンシェルミキサーで高速混合してトナー組成物13を得た。

##### iii) 現像剤の製造

上記トナー組成物13および実施例1と同じキャリアを用い、実施例1と同様にして現像剤14および15を製造し、下記の画像テストに供した。

#### 【0039】比較例2

トナー組成物No	ホワイトスポット数	ブラックスポット数	5万枚後の機内状態
13	4	3	汚れが少なく良好
14	115	112	汚れがひどい
15	118	151	汚れがひどい

本発明のトナー組成物13を使用した場合、5万枚のプリントアウトを行った後のホワイトスポットおよびブラックスポットは、それぞれ10以下で良好であったが、

##### i) 添加剤の製造

###### ☆添加剤i

乾式法で製造され不定形で長軸/短軸の比が約1の酸化チタン（前記P-25）を実施例5の添加剤hの製造と同じ条件で処理して、デシルトリメトキシシランで表面を疎水化処理した酸化チタンを得た。

###### ☆添加剤j

水可溶性成分量が0.32wt%で長軸/短軸の比が2の酸化チタン（前記MT-150A）微粉末を水洗せずに、実施例5の添加剤hの製造と同じ条件で処理して、デシルトリメトキシシランで表面を疎水化処理した酸化チタンを得た。

##### ii) トナー組成物の製造

###### ☆トナー組成物14および15

実施例1のトナーb 100部に添加剤iおよびjをそれぞれ1.0部添加し、ヘンシェルミキサーで高速混合してトナー組成物14および15を得た。

##### iii) 現像剤の製造

上記トナー組成物14と15および実施例1と同じキャリアを用い、実施例1と同様にして現像剤14および15を製造し、下記の画像テストに供した。

【0040】クロロブレンコンパウンド100部、導電粒子としてカーボンブラック7部およびパラフィンオイル13部からなる原料コンパウンドに加硫剤を添加し、ステンレス棒を芯金として直徑15mmとなるように加硫成型して、接触型導電装置を製作した。この接触型導電装置の抵抗値は1×10<sup>5</sup>Ωであった。上記接触型導電装置をFX4105プリンター（富士ゼロックス（株）製）の改造機における導電コロトロン部位に装着した。また、現像部を改造して二成分現像装置を取り付けた。上記改造評価機に現像剤13～15をセットし、各々5万枚のプリントアウトを実施した後、20cm×20cmの全ベタ部および地肌部の画質欠陥について調査した。画質欠陥は、全ベタ部についてはホワイトスポットの数を、地肌部についてはブラック（マゼンタ色）スポットの数を特性値として、その結果を表2に示す。

#### 【0041】

##### 【表2】

トナー組成物14および15を使用した場合は、100以上の画質欠陥を生じた。また、トナー組成物14および15では、5万枚後の機内汚れがひどく、この時のブ

リントアウトに地カブリがみられた。

【0042】実施例6

i) 添加剤の製造

以下の添加剤k～oの製造において、湿式法酸化チタンとして、添加剤nを除いて硫酸法で製造された平均粒径15nmのルチル型酸化チタン（前記MT-150A）を使用した。なお、酸化チタンは0.30wt%の水可溶性成分を含有していた。

☆添加剤k

カップリング剤として3～10位の炭素原子にフッ素を有するヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン1.0g、アミノ基を有するカップリング剤としてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.1gおよびヘキサメチルジシラザン0.5gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液に、酸化チタンを水洗して水可溶性成分量を0.11wt%とした微粉末8gを添加し、高速ミキサーで混合攪拌し、その後、エバポレータで溶媒を留去し、150°Cの高温槽で加熱した後に乳鉢で粉碎して添加剤kを得た。

☆添加剤l

カップリング剤として3～8位の炭素原子にフッ素を有するトリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン2g、アミノ基を有するカップリング剤としてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.5gおよびジメチルジメトキシシラン3gをテトラヒドロフラン10gに溶解した混合液に、酸化チタンを水洗して水可溶性成分量を0.08wt%とした微粉末30gを添加し、その後添加剤kの製造と同様に処理して添加剤lを得た。

【0043】☆添加剤m

フッ素を有するカップリング剤として3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン2.5g、アミノ基を有するカップリング剤としてN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.1gおよびヘキサメチルジシラザン2.5gをテトラヒドロフラン12gに溶解した混合液に、酸化チタンを水洗して水可溶性成分量を0.13wt%とした微粉末30gを添加し、その後添加剤kの製造と同様に処理して添加剤mを得た。

☆添加剤n

フッ素を有するカップリング剤として3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン2.5g、アミノ基を有するカップリング剤としてN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.1g

およびヘキサメチルジシラザン2.5gをテトラヒドロフラン12gに溶解した混合液に、水可溶性成分量が0.14wt%以下の塩酸法により得られた湿式法酸化チタン（前記TT0-55）微粉末30gを添加し、その後添加剤kの製造と同様に処理して添加剤nを得た。

☆添加剤o

メチルトリメトキシシラン1.0gを溶解したメタノール水（95:5）の混合溶媒に、水洗して水可溶性成分量を0.13wt%に減量した酸化チタン微粉末10gを添加し、超音波分散した。次いで、エバポレーターで分散液中のメタノール等を蒸発させ、乾燥した後、120°Cに設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で粉碎して添加剤oを得た。

【0044】ii) トナー組成物の製造

☆トナー組成物16および17

実施例1のトナーa 100部に添加剤kおよびlをそれぞれ1.0部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物16および17を得た。

☆トナー組成物18～21

実施例1のトナーb 100部に添加剤k、l、mおよびnをそれぞれ1.0部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物18～21を得た。

☆トナー組成物22

トナーb 100部に添加剤kを0.8部およびシリカ微粉末（前記R972）を0.4部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物22を得た。

☆トナー組成物23

トナーb 100部に添加剤oを1.0部添加し、高速混合機によって混合してトナー組成物23を得た。

【0045】iii) 現像剤の製造

トナー組成物16～23および実施例1と同様のキャリアとを用い、実施例1と同様にして現像剤16～23を製造した。これらの現像剤16～23について、電子写真複写機（A-Color 635；富士ゼロックス（株））によってコピーテストを行い、前記現像剤1～12の場合と同様にして、帯電量、電荷分布および逆極性トナー量を測定し、また、アドミックス性を評価した。各トナー組成物とキャリアを1分間混合した後の測定結果およびトナーのアドミックス性の評価結果を表3に示す。なお、比較のために、前記現像剤10、12について同様の測定および評価結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

評 価 試 験	トナー 組成物 No	高 温 高 湿			低 温 低 湿		
		帶電量 ( $\mu$ C/g)	電荷分布	逆極性 トナー量 (wt%)	帶電量 ( $\mu$ C/g)	電荷分布	逆極性 トナー量 (wt%)
1 分 間 混 合 後	16	-12.8	0.5	0	-14.7	0.5	0
	17	-13.1	0.5	0	-15.5	0.5	0
	18	-14.4	0.5	0	-16.4	0.5	0
	19	-15.0	0.5	0	-15.9	0.5	0
	20	-14.2	0.5	0	-16.9	0.5	0
	21	-12.0	0.6	0	-13.8	0.6	0
	22	-14.7	0.6	0	-19.6	0.7	0
	23	-12.0	0.5	0	-15.1	0.6	0
	10	-12.1	0.9	2	-26.5	1.0	11
	12	-11.2	1.0	0	-13.0	1.0	0
ア ド ミ ッ ク ス 性	16	-10.1	0.6	0	-13.2	0.6	0
	17	-13.7	0.6	0	-15.7	0.6	0
	18	-11.7	0.6	0	-13.6	0.6	0
	19	-11.2	0.6	0	-12.6	0.6	0
	20	-13.6	0.6	0	-16.6	0.6	0
	21	-9.9	0.6	0	-11.6	0.6	0
	22	-12.7	0.7	0	-17.0	0.7	0
	23	-11.5	0.6	0	-13.6	0.7	0
	10	-8.2	0.9	15	-21.2	1.0	13
	12	-9.1	0.7	5	-10.6	0.7	5

【0047】酸化チタンを正および負の極性基を有する表面処理剤で処理した本発明のトナー組成物16~2

2、メチルトリメトキシシランで表面処理したトナー組成物23を使用した場合は、低温低湿および高温高湿においても、帯電量が殆ど変化しなく、また、帯電量の分布も非常にシャープであった。また、これらのトナー組成物を用いて2万枚のコピーテストを行ったところ、トナー組成物21、22においてごくわずかに機内汚れがみられ、トナー組成物23では、電荷分布がやや広めであるため2万枚時で画像濃度がやや低下したが、総じて環境の変動による帯電量の変化が少なく、電荷分布が狭

いため、画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。一方、疎水性シリカを外添したトナー組成物10では、環境の変化による帯電量の変動が大きく、帯電量分布も広く、トナー追加時の帯電の立ち上がりが悪かった。そのため、環境の変化による画像濃度の変動が大きく、地汚れ、クラウドが発生した。また、乾式法で製造された酸化チタンに表面処理を施したもの外添したトナー組成物12では、帯電量の環境の変化は小さいが、コピーテスト3千枚程で、地汚れ、クラウドが発生した。

#### 【0048】実施例7

スチレン-メタクリル酸n-ブチル (70:30) 共重合体 97部

(M<sub>n</sub>: 約7,000, M<sub>w</sub>: 約40,000)

シアノ顔料 ( $\beta$ 型銅フタロンシアニン)

3部

(C. I. ピグメント・ブルー15:3)

上記混合物を溶融混練した後、微粉碎し、分級して

d<sub>50</sub>: 12  $\mu$ mのシアントナー粒子を得た。このシアントナー粒子100部および実施例6で使用した添加剤1

0.7部を高速混合機によって混合してシアントナー組成物を得た。このシアントナー組成物は良好な流動性

を示した。粒径約50  $\mu$ mのフェライトにスチレン-メチルメタクリレート共重合体を被覆したキャリア100部に対して、上記シアントナー組成物6部を添加し、混合して現像剤を得た。この現像剤について、複写機(前記A-Collar 635)によってコピーテストを行つ

たところ、高温高湿（30°C、85%RH）から低温低湿（10°C、15%RH）までの条件で背景部に汚れもなく、初期から高濃度で良質な画像が得られた。また、2万枚の連続複写を行ったところ、画質の変化は殆ど認められなかった。

#### 【0049】実施例8

実施例7のシアントンカーミン6BC、C、I、ピグメント・レッド57に代えた以外は、実施例7と同様の方法で平均粒径12μmのマゼンタトナー粒子を得た。上記マゼンタトナー粒子100部に実施例6で使用した添加剤Iを1.0部添加し、高速混合機によって混合してマゼンタトナー組成物を得た。このマゼンタトナー組成物は良好な流動性を示した。シアントナー組成物を上記マゼンタトナー組成物に代えた以外は、実施例7と同様の方法でマゼンタ現像剤を製造した。

#### 【0050】実施例9

マゼンタ顔料をイエロー顔料（ジスアゾイエロー、C. I. ピグメント・イエロー12）に代えた以外は、実施例8と同様の方法でイエロー現像剤を製造した。なお、イエロートナー粒子と添加剤Iとを混合して得られたイエロートナー組成物は良好な流動性を示した。実施例8および9で製造された現像剤について、実施例7と同様にしてコピーテストを行ったところ、高温高湿から低温低湿までの条件で背景部の汚れもなく、高濃度で良質な画像が得られた。また、2万枚の連続複写を行ったとこ

ろ、画質の変化は殆ど認められなかった。

#### 【0051】

【発明の効果】本発明の電子写真用トナー組成物は、上述のように、湿式法により製造され、かつ水可溶性成分量が0.2重量%未満の酸化チタン微粒子を表面処理した添加剤をトナー粒子に含有するものである。そのため、トナー粒子の帯電性が改善され、特に環境安定性が改善され、高温高湿から低温低湿までの環境下での電荷分布範囲が狭い。しかも、長時間連続的に使用しても、高い帯電量を維持し、逆極性トナーの発生が少なく、カブリのない安定した画質のコピー画像を得ることができる。特に、正および負の極性基を有する表面処理剤を併用すると、耐久性、帯電の環境安定性、トナーアドミックス性を更に向上することができる。また、添加剤として、短軸の長さに対する長軸の長さの比が2以上の上記酸化チタン微粒子を使用すると、酸化チタンがトナー粒子表面から移行しにくくなることから、感光体や帯電部材への移行が少くなり、長期にわたって安定した画像を得ることができる。

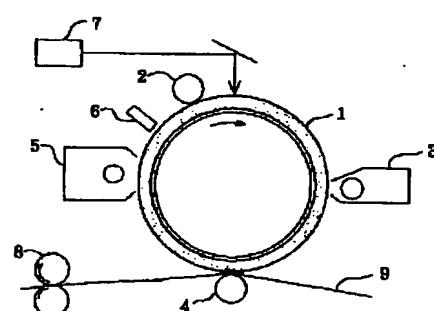
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真用トナー組成物を用いて画像を形成する電子写真装置の全体図である。

#### 【符号の説明】

1…潜像保持体、2…帯電部材、3…現像部材、4…転写帯電部材、8…定着ロール、9…転写用紙。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 赤木 秀行

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-208241  
(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl. // G03G 9/08  
G03G 15/02

(21)Application number : 05-226606 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD  
(22)Date of filing : 20.08.1993 (72)Inventor : SAITO SUSUMU  
IMAI TAKASHI  
KURIMOTO MASAYUKI  
AKAGI HIDEYUKI

(30)Priority  
Priority number : 04333880 Priority date : 20.11.1992 Priority country : JP

(54) TONER COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND IMAGE FORMING METHOD

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the toner composition for electrophotography excellent in an electrostatic chargeability, the environmental stability of electrification, the admixing property of the toner and durability, etc., hardly stuck to a contact electrifying device, and enables good picture without the deterioration of electrostatic chargeability even at the time of sticking, and to provide a image forming method.

**CONSTITUTION:** The composition consists of the toner particles containing at least a colorant and a binder resin and an additive, and the composition is incorporated with the material which is subjected to the surface treatment of the titanium oxide particulates which is produced by wet process, and whose water soluble content is less than 0.2wt.pts., and the ratio of the length of a long axis to the length of a short axis is  $\geq 2$ . Especially, it is preferable that the particle is treated with the surface treating agent having a positive and negative polar group. And, the image forming method is composed of an electrifying process executing electrification on a latent image supporting body, the latent image forming process forming an electrostatic latent image on the electrified latent image supporting body and the developing process developing the electrified latent image by using the toner composition for electrophotography.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3018858

[Date of registration] 07.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office